

**Patent Number :**

[JP1210333 A 19890823 [JP01210333]]

**Title :**

(A) MANUFACTURE OF PHENOL RESIN FOAM

**Patent Assignee :**

(A) BRIDGESTONE CORP

**Patent Assignee :**

(A) BRIDGESTONE CORP

**Inventor(s) :**

(A) TAKEMIYA AKINORI; MURATA KAZUHIRO; SEKI KATSUTO

**Application Nbr :**

JP3664688 19880219 [1988JP-0036646]

**Priority Details :**

JP3664688 19880219 [1988JP-0036646]

**Intl Patent Class :**

(A) B29C-067/20 B29K-061/04 B32B-027/42

**Publication Stage :**

(A) Doc. Laid open to publ. Inspec.

**Abstract :**

PURPOSE: To manufacture efficiently an excellent foaming material without depending on atmospheric temperature by stirring resol type phenol resin, foaming agent and curing agent in a mixing chamber with heated air being injected, after that, by discharging it toward the surface of a basement member from an outlet.

CONSTITUTION: The phenol resin, foaming agent and curing agent are pressedly sent into the mixing chamber 1 through respective force feed hoses 4a, 5a, 6a. After each material is pressedly sent at a certain quantity from each vessel 4, 5, 6 and introduced into the mixing chamber 1, stirring mixture is performed by driving a motor 3 arranged at the upper part of the mixing chamber 1 so as to rotate an impeller attached in the mixture chamber 1. At the same time, the air form the outer part is heated by 50-70 deg.C by means of a heating unit 10 and then the heated air is sent into the mixing chamber 1 through a conduit 9. By this manner, each material is stirringly mixed under the heated air atmosphere in the mixing chamber 1.

Subsequently, the foam mixture done with desired foaming degree, viscosity or the like is discharged toward the surface of the basement member 8 from the outlet 7 of the mixing chamber 1. Thus, the stirring efficiency may be suitable and the reaction speed may be improved.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-210333

⑮ Int. Cl. 4

B 29 C 67/20  
B 32 B 27/42  
// B 29 K 61:04

識別記号

府内整理番号  
C-8517-4F  
7016-4F

⑯ 公開 平成1年(1989)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 フェノール樹脂発泡体の製造方法

⑮ 特 願 昭63-36646

⑯ 出 願 昭63(1988)2月19日

⑰ 発明者 竹宮 明徳 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町1274-1

⑰ 発明者 村田 和弘 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町150-7

⑰ 発明者 関 勝人 神奈川県横浜市泉区和泉町5304-5

⑯ 出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑯ 代理人 弁理士 志賀 正武 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

フェノール樹脂発泡体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) レゾール型フェノール樹脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合する混合室内に、加熱された空気を注入しながら搅拌したのち、得られた混合物を、混合室に設けられた吐出口より基材面に向けて吐出することを特徴とするレゾール型フェノール樹脂発泡体の製造方法

(2) 混合室内にて、レゾール型フェノール樹脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合して得られた混合物を、混合室に設けられた吐出部より基材面上に向けて吐出する際、吐出中の上記混合物の周囲を円環状に覆うように、加熱された空気を吹付けることを特徴とするレゾール型フェノール樹脂発泡体の製造方法

(3) レゾール型フェノール樹脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合する混合室内に、加熱された空気

を注入しながら搅拌して混合したのち、

上記混合物を混合室の吐出部より吐出する際、吐出中の上記混合物の周囲を円環状に覆うように、加熱された空気を吹付けることを特徴とするレゾール型フェノール樹脂発泡体の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

この発明はレゾール型フェノール樹脂発泡体の製造方法に関し、特に現場発泡等のように雰囲気温度が低い場合や、発泡する基材を加温することができない場合などに、基材の温度や雰囲気温度に左右されずに効率良く製造できるようにするものである。

## [従来の技術]

従来一般に、フェノール樹脂発泡体を製造する際には、例えば第6図に示すような装置が利用されていた。すなわち、混合室1内で、フェノール樹脂槽4、発泡剤槽5、硬化剤槽6より圧送された各原料を搅拌混合し、この時生じる反応熱を利用して発泡させ、得られた発泡混合物を、混合室

1に設けられた吐出口7より基材8面上に向けて吐出し、発泡体を製造していた。この時、混合室1内の各原料の搅拌混合効率を向上させるために、混合室1に装着された管路9により外部の空気を混合室1内に導入しながら搅拌混合する方法も実施されていた。

ところがこのような方法では、フェノール樹脂の粘度や吐出量に応じて最適の搅拌条件を求めることが要求され、そのためには混合室1内のインペラ2の形状や混合室1自体の形状等を厳密に設計しなければならない面倒があった。また、搅拌混合効率向上のために外部の空気を導入しながら搅拌混合する方法では、たとえ混合効率が良くなても、空気による冷却効果のために反応速度が低下する不都合があった。

そこでこれらの不都合を解消するために硬化剤を所定量以上添加する方法、あるいは例えば第7図に示したような装置を利用する方法が提案されている。第7図に示した装置において第6図に示した装置と異なる点は、特にフェノール樹脂槽4

- 3 -

なくなる不都合があった。

またいずれの方法によても、現場のように雰囲気温度が種々変化する場所で作業を行う場合には、非常に雰囲気温度の影響を受け易く、所望の発泡体が得られない問題があった。例えば、雰囲気温度が低かったり、これに伴って基材8の温度が低かったりした場合には、得られた発泡体のフォーム密度が所望したものよりも高くなってしまう傾向があり、好ましくなかった。

そこでこの発明は上述の課題を解消し、発泡性の良い発泡体を、雰囲気温度に左右されずに効率良く製造できる方法を提供することを目的としている。

#### [課題を解決するための手段]

この発明は、レゾール型フェノール樹脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合する混合室内に、加熱された空気を注入しながら搅拌したのち、得られた混合物を、混合室に設けられた吐出口より基材面上に向けて吐出すること、

または混合室内にて、レゾール型フェノール樹

と硬化剤槽6から混合室1内に各原料を圧送する圧送ホース4a, 6aの途中に加熱装置4c, 6cを設けた点である。これによれば、予め加熱されたフェノール樹脂および硬化剤が混合室1内に送られるため、混合室1内での反応温度が高くなり、これに伴って反応速度が向上し、良好な発泡体が得られるというものである。

#### [発明が解決しようとする課題]

ところが、上述の硬化剤を所定量以上添加する方法では、反応速度を高めることは可能であるものの、得られた発泡体フォームの酸性度が高くなり、基材8として例えば金属板などを用いている場合には腐食などの問題が発生する不都合があった。

また第7図に示したような装置を利用して予め加熱されたフェノール樹脂や硬化剤を用いる方法では、加熱されたフェノール樹脂が圧送ホース4aを通って混合室1に圧送される際に、圧送ホース4a内でフェノール樹脂が縮合し硬化してしまう場合が多くあり、発泡体を製造することができ

- 4 -

脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合して得られた混合物を、混合室に設けられた吐出部より基材面上に向けて吐出する際、吐出中の上記混合物の周囲を円環状に覆うように、加熱された空気を吹付けること、

またはレゾール型フェノール樹脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合する混合室内に、加熱された空気を注入しながら搅拌して混合したのち、上記混合物を混合室の吐出部より吐出する際、吐出中の上記混合物の周囲を円環状に覆うように、加熱された空気を吹付けることをその解決手段とする。

以下、この発明を図面を用いて詳細に説明する。

第1図は、請求項1記載の方法において使用される装置の一例を示すものであり、第2図は、この装置の混合室1の一構造例を示す概略断面図である。混合室1はテーパー付きの概略円筒状の形状を有し、その内部にはインペラ2が取り付けられている。そして混合室1上部に装着されたモーター3を駆動することによりこのインペラ2が回転し、この混合室1内の内容物が搅拌されるように

それぞれが連結されている。またこの混合室1は、フェノール樹脂槽4、発泡剤槽5、硬化剤槽6とそれぞれ圧送ホース4a、5a、6aによって連結されている。フェノール樹脂槽4、発泡剤槽5、硬化剤槽6には、各槽内の各原料をそれぞれの圧送ホース4a、5a、6aへ送り出すための圧送ポンプ4b、5b、6bが装備されていて、この圧送ポンプ4b、5b、6bを作動することによって、フェノール樹脂、発泡剤、硬化剤のそれぞれが圧送ホース4a、5a、6aを通って、混合室1内へ導入されるようになっている。またこの混合室1の下部には、吐出口7が設けられおり、この吐出口7から外部の基材8面上に向けて、上記混合室1内で混合された内容物が吐出されるようになっている。またこの混合室1には、外部と連結する管路9が取付けられており、この管路9の途中には加熱装置10が設けられて、上記管路9を通過する外部の空気がこの加熱装置10内で加熱されたのちに上記混合室1内へ導入されるようになっている。

-7-

ブタン、エチルエーテル、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、ハロゲン化炭化水素などがあり、また分解性発泡剤には、炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホヒドラジド、N,N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン(DNPT)などがある。

また硬化剤には、フェノールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、リシン酸などが好適に使用される。

これらの各原料を所定量ずつ各槽4,5,6より圧送して、混合室1内に導入したのち、混合室1上部のモータ3を駆動することにより、混合室1内に取付けられたインペラ2を回転させて、搅拌混合を実施する。

一方同時に、外部からの空気を加熱装置10によって加熱して50~70℃とし、この加熱空気を管路9によって混合室1内に送り込む。

こうして各原料を混合室1内の加熱空気雰囲気下で、搅拌混合する。

次いで、混合室1の吐出口7から、発泡度、粘

以下、このような装置を利用して、フェノール樹脂発泡体を製造する方法を説明する。

まず、フェノール樹脂槽4、発泡剤槽5、硬化剤槽6より、それぞれフェノール樹脂、発泡剤、硬化剤を各圧送ホース4a、5a、6aを通過させて混合室1内へ圧送する。

ここで、フェノール樹脂には、フェノールとホルムアルデヒドのモル比を1:1~1:2程度とし、反応触媒に水酸化ナトリウム、アンモニア水等の塩基性触媒などを使用して縮合反応させて得られるレゾール型フェノール樹脂の初期縮合物(粘度30~50 poise/25℃程度)が好適に使用される。

発泡剤には、フェノール樹脂に混合させておいて加熱により気化させて発泡させる揮発性発泡剤、あるいは加熱によって分解して発生したガスにより発泡させる分解性発泡剤などがあるが、作業性、発泡効率、費用等の点から、通常は揮発性発泡剤の方が好適に使用される。具体的には例えば、揮発性発泡剤として、炭酸ガス、プロパン、メタン、

-8-

度など所望のものとなった発泡混合物を基材8面上に向けて吐出する。吐出圧は、発泡混合物の発泡度や粘度などにより適宜調整するが、通常3~5kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましいとされる。

基材8は、ステンレス鋼、アルミニウム等の金属材料の他、目的に応じて、木材、合成樹脂などの材料が使用されてもよい。

次に、請求項2記載の製造方法について説明する。

第3図は、この方法において使用される装置の一例を示すものであり、第4図は、この装置の混合室1の一構造例を示す概略断面図である。この装置において第1図に示した装置と特に異なる点は、混合室1の構造とこの混合室1へ導入する空気を加熱する加熱装置10の装着方式である。すなわち、この混合室1の外周部にこの混合室1内を加熱する熱媒を送入する加熱部11が設けられ、かつこの加熱部11の下部で前記吐出口7の外周部には、加熱部11内の熱媒を噴射する噴射口12が設けられている。また、上記加熱装置10が、

管路 9 を介してこの加熱部 11 に連結されており、ここで加熱された空気は管路 9 を通って、この加熱部 11 内に送り込まれるようになっている。

このように、混合室 1 の外周部に加熱部 11 および噴射口 12 を設けてなる装置を使用して、目的の発泡体を製造する際には、まず所定量ずつの各原料を混合室 1 内へ圧送し、適宜の条件で搅拌混合する。

一方同時に、外部の空気を加熱装置 10 により加熱して、上記混合室 1 外周部の加熱部 11 に送り込む。そして、混合室 1 内で得られた発泡混合物を混合室 1 の吐出口 7 より吐出すると同時に、加熱空気を加熱部 11 下部の噴射口 12 より噴射する。これによって、吐出中の発泡混合物の周囲を加熱空気が円環状に覆うような状態に噴射され、このため吐出された発泡混合物は冷却される不都合がない。

次に、請求項 3 記載の製造方法について説明する。第 5 図は、この方法において使用される装置の一例を示すものである。この装置は、第 1 図お

- 11 -

出中の上記発泡混合物の周囲を円環状に覆うように噴射されるので、吐出中に上記発泡混合物が冷却されることなく、良好な発泡体が得られる。

以上説明したように、空気を加熱する加熱装置 10 を設け、混合室 1 内に加熱空気を吹き込む方法によれば、搅拌効率が良くなり、反応速度が向上する利点が得られる。すなわち、従来直接空気を導入することによって生じていた冷却効果による反応性の遅延、あるいはフェノール樹脂を予め加熱することによってしばしば見られた圧送ホース 1 a 内での硬化などといった問題が解消される。また従来のようにフェノール樹脂の粘度や吐出量等の条件によって混合室 1 内のインペラ 2 の形状や混合室 1 自体の形状などを種々検討し厳密に最適の条件を決定する手間を要しなくても、加熱空気の導入によって反応効率を向上させ、発泡倍率を向上させることができる。またこのため、従来のように硬化剤の添加量を必要以上に増加させる必要もなくなる。

また、混合室 1 の外周部に加熱部 11 を設け、

よび第 3 図に示した装置の複合的装置である。すなわち、第 3 図の装置と同様に混合室 1 の外周部に加熱部 11 を有し、この加熱部 11 には吐出口 12 を有するとともに、外部の空気を加熱する加熱装置 10, 10 a が 2 つ設けられ、それぞれが各管路 9, 9 a を介して、それぞれ加熱部 11 および混合室 1 に連結されている。

この第 5 図に示したような装置を使用して目的の発泡体を製造する際には、まず所定量ずつの各原料を混合室 1 内へ圧送し、適宜の条件で搅拌混合する。

一方同時に、加熱装置 10 a により加熱された外部の空気を混合室 1 に導入するとともに加熱装置 10 で加熱された空気を加熱部 1 a にも導入する。これによって、混合室 1 内の内容物が冷却される不都合が生じない。

そしてこの混合室 1 内で得られた発泡混合物を混合室 1 の吐出口 7 より吐出する際には、同時に加熱部 11 下部の噴射口 12 より加熱部 11 内の加熱空気を噴射する。この時、この加熱空気は吐

- 12 -

この加熱部 11 内に送り込まれた加熱空気を、吐出中の発泡混合物の周囲に円環状に吹き付けながら、発泡混合物を吐出する方法では、上述のように反応効率の向上だけでなく、基材 8 との接着性の向上や、得られた発泡体のフォーム密度の低下を計ることもできる。このため、硬化剤の添加量を減少することも可能となるので、得られた発泡体フォームの酸性度も緩和され、基材 8 として金属板等を使用した場合に懸念された腐食の問題も解消される。

またいずれの方法においても、加熱された空気によって搅拌混合中の混合物あるいは／および吐出中の発泡混合物を加熱できるので、雰囲気温度に左右されることなく、搅拌効率や反応速度を維持でき、目的のフェノール樹脂発泡体を製造することができる。

#### [ 実施例 ]

#### (実施例 1)

第 1 図に示したような装置を作成し、フェノール樹脂として、フェノールとホルムアルデヒドの

- 13 -

モル比を1:2とし、水酸化ナトリウム触媒を用いて縮合反応させて得られたレゾール型フェノール樹脂の初期縮合物(粘度50 poise/25°C)を用い、また発泡剤および硬化剤としてそれぞれF-113、フェノールスルホン酸を使用して、それぞれの配合量が100:20:15重量部となるように混合室内に圧送した。ここで、温度60°Cに調節した加熱装置内を通した外部の空気をこの混合室内に導入しながら、モータの回転数3000 rpmにて各配合物を搅拌し、混合した。

次いで、このようにして得られた発泡混合物を、混合室下部の吐出口から吐出圧4 kg/cm<sup>2</sup>で吐出し、下方に配置しておいたアルミニウム製の基材面上に吹き付け、フェノール樹脂発泡体を得た。

## (実施例2)

第3図に示したような装置を作成し、フェノール樹脂としてフェノールとホルムアルデヒドのモル比を1:2とし、水酸化ナトリウム触媒を用いて縮合反応して得られたレゾール型フェノール樹脂の初期縮合物(粘度50 poise/25°C)を用い、

-15-

また発泡剤および硬化剤としてそれぞれF-113、フェノールスルホン酸を使用して、それぞれの配合比が100:20:10重量部となるように混合室内に圧送した。

そして温度60°Cに調節した加熱装置内を通した外部の空気を混合室内に導入しながら、モータの回転数3000 rpmで搅拌し、混合した。

一方温度60°Cに調節した加熱装置を通した外部の空気を、混合室下部の加熱部内に導入した。

そして上記発泡混合物を吐出口から吐出圧4 kg/cm<sup>2</sup>で吐出する際には、同時に加熱部内の加熱空気も、噴射口から、上記吐出中の発泡混合物の周囲を円環状に覆うように噴射して加熱しながら吐出し、アルミニウム製の基材面上に吹き付けてフェノール樹脂発泡体を得た。

## (比較例1)

第6図のような装置を作成し、フェノール樹脂として実施例1と同一のレゾール型フェノール樹脂の初期縮合物を用い、また発泡剤および硬化剤としてそれぞれF-113、フェノールスルホン酸を

また発泡剤および硬化剤としてそれぞれF-113、フェノールスルホン酸を使用して、それぞれの配合比が100:20:20重量部となるように混合室内に圧送したのち、モータの回転数3000 rpmで搅拌混合した。

一方、60°C程度に調整した加熱装置内を通した外部の空気を、混合室外周部の加熱部に導入した。

そして上記発泡混合物を吐出口から吐出圧4 kg/cm<sup>2</sup>で吐出する際には、同時に、この吐出中の発泡混合物の周囲を円環状に覆うように、加熱部内の加熱空気を噴射することによって加熱しながら吐出し、アルミニウム製の基材面上に吹き付けてフェノール樹脂発泡体を得た。

## (実施例3)

第5図に示したような装置を作成し、フェノール樹脂としてフェノールとホルムアルデヒドのモル比を1:2とし、水酸化ナトリウム触媒を用いて縮合反応して得られたレゾール型フェノール樹脂の初期縮合物(粘度50 poise/25°C)を用い、

-16-

使用して、それぞれの配合比が、100:20:30重量部となるように混合室内に圧送した。ここで、この混合室内に連結されている管路を通して外部の空気を導入しながら、モータの回転数3000 rpmで搅拌混合したところ、搅拌効率が悪く、反応速度が非常に遅かったため、発泡度を高くすることができず、搅拌混合を中止した。

次いで、この混合物を吐出口より吐出圧4 kg/cm<sup>2</sup>で吐出し、アルミニウム製の基材面上に吹き付けて、フェノール樹脂発泡体を得た。

## (比較例2)

第7図に示したような装置を作成した。ここでフェノール樹脂として実施例1と同一のレゾール型フェノール樹脂の初期縮合物を用い、また発泡剤および硬化剤としてそれぞれF-113、フェノールスルホン酸を使用して、それぞれの配合比が100:20:20重量部となるように、混合室内へ圧送した。ここで、上記フェノール樹脂を圧送する際には、60°Cに加熱した加熱装置を通過させることによって加熱フェノール樹脂が導入され

-17-

るようにして、また硬化剤の圧送に際しては、50℃に加熱した加熱装置を通すことによって加熱硬化剤を圧送した。

ところが、フェノール樹脂の圧送中に、圧送ホース内でフェノール樹脂が縮合反応によって硬化したためホースが詰まり、搅拌混合することが不可能となり、発泡体の製造はできなかった。

以上のような方法によれば、この発明の実施例1では、比較例に比べて混合室内での反応効率が高く、短時間で発泡度の高いフェノール樹脂発泡体を得ることができることが判明した。また実施例2では、得られたフェノール樹脂発泡体と基材との接着性が良く、また発泡体フォーム密度の低い良好な発泡体を製造することができた。また実施例3にあっては、実施例1と実施例2のいずれの効果も得ることができ、反応効率も向上とともに、得られた発泡体は、基材との接着性が良くフォーム密度の低い良好なものであった。

これに比べ比較例1では、加熱されていない空気を混合室内に導入したことによって混合室内が

-19-

また請求項2および請求項3に記載の方法によれば、混合室内にてレゾール型フェノール樹脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合して得られた発泡混合物を、混合室に設けられた吐出口より基材面上に向けて吐出する際、吐出中の上記混合物の周囲を円環状に覆うように、加熱された空気を吹き付けるので、上述のように反応効率が向上するだけでなく、得られた発泡体と基材との接着性の向上や、発泡体のフォーム密度の低下を計ることもできる。このため、硬化剤の添加量を減少することも可能となるので、得られた発泡体フォームのpHの酸性度も緩和され、基材として金属板等を用いた場合に懸念された腐食の問題も解消される。

またいずれの方法によっても、搅拌中の混合物あるいは吐出中の発泡混合物を加熱することができるので、露閉気温度に左右されることがないため、搅拌混合効率や反応速度を低下させることなく、目的のレゾール型フェノール樹脂発泡体を製造することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

冷却され、反応効率が悪く、所望の発泡度の発泡体を得ることができなかった。また比較例2にあっては、フェノール樹脂を混合室内に圧送するホースの途中でフェノール樹脂の硬化が起こってしまい、発泡体を製造することはできなかった。

#### [発明の効果]

以上説明したように、請求項1記載の方法によれば、レゾール型フェノール樹脂と発泡剤と硬化剤とを搅拌混合する混合室内に、加熱された空気を注入しながら搅拌したのち、得られた混合物を、混合室に設けられた吐出口より基材面上に向けて吐出するので、搅拌効率が良くなり、反応速度が向上する利点がある。このため、従来直接空気を注入することによって生じていた空気による冷却効果のための反応速度の低下や、フェノール樹脂を予め加熱することによってしばしば生じていた圧送ホース内の硬化などの問題が解消される。また従来のようにフェノール樹脂の粘度や吐出量等に応じて混合室のインペラの形状や混合室自体の形状などを厳しく吟味する必要もなくなる。

-20-

第1図は、請求項1記載のフェノール樹脂発泡体の製造方法において使用される装置の一例を示す構成図であり、

第2図は、この装置の混合室の一構造例を示す概略断面図であり、

第3図は、請求項2記載の方法において使用される装置の一例を示す構成図であり、

第4図は、この装置の混合室の一構造例を示す概略断面図であり、

第5図は、請求項3記載の方法において使用される装置の一例を示す構成図であり、

第6図および第7図は、従来の方法において使用されていた装置のそれぞれ異なる2例を示す構成図である。

1 ……混合室、

7 ……吐出口、 8 ……基材、

9 ……管路、 9a ……管路、

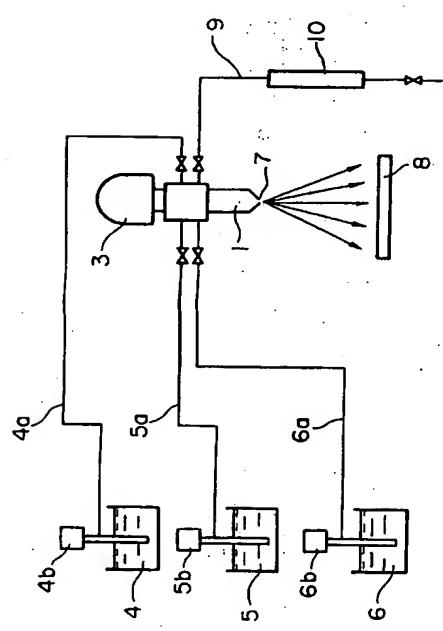
10 ……加熱装置、 10a ……加熱装置。

11 ……加熱部、 12 ……噴射口。

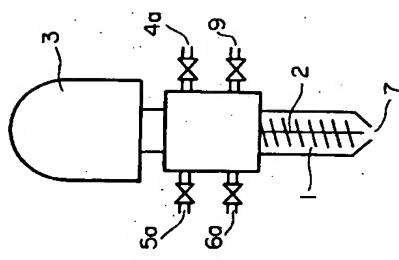
出願人 株式会社ブリヂストン

-21-

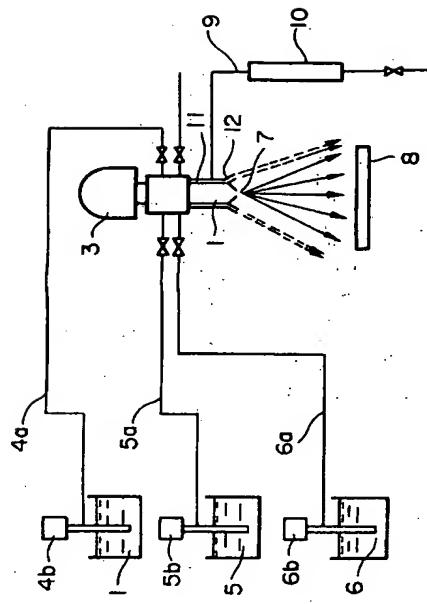
第 1 図



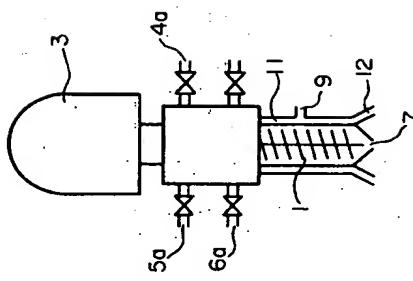
第 2 図



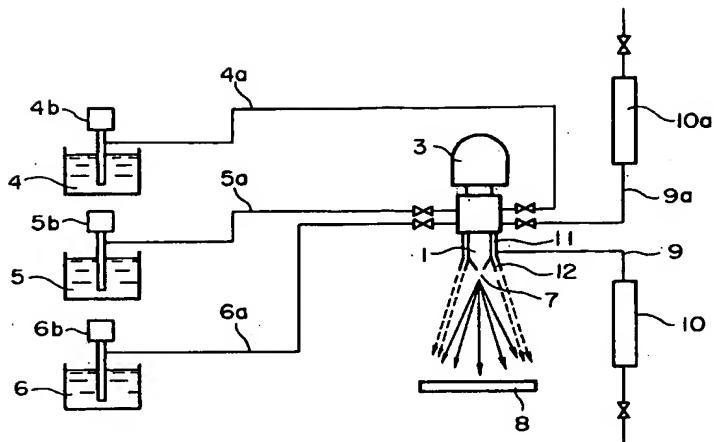
第 3 図



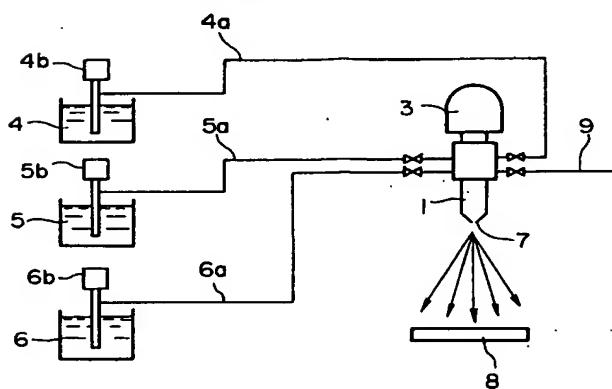
第 4 図



第5図



第6図



第7図

